Die thermische Ausdehnung der Alkalihalogenide vom NaCl-Typ bei hohen und tiefen Temperaturen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Friedrich Trost

aus Reutlingen-Betzingen

7913

1964

Die thermische Ausdehnung der Alkalihalogenide vom NaCl-Typ bei hohen und tiefen Temperaturen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Friedrich Trost
aus Reutlingen - Betzingen
1964

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 14.Mai 1964

D e k a n : Prof. Dr. P. R o q u e t t e
1.Berichterstatter: Prof. Dr. W. v. E n g e l h a r d t
2.Berichterstatter: Prof. Dr. S. H a u s s ü h l

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG

1.1 Thema und Problemstellung 1

1.2 Definitionen 2

1.3 Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung nach der Literatur 3

1.4 Meßmethoden 5

1.5 Experimentelle Ergebnisse 8

2 MESSUNG DER THERMISCHEN AUSDEHNUNG DER ALKALIHALOGENIDE

2.1 Versuchsanordnung beim Interferenzdilatometer..... 12

2.2 Präparation der Kristalle 16

2.3 Einstellung und Meßung der Temperatur 17

2.4 Auswertung der Meßdaten und Fehlerdiskussion .. 22

3 ERGEBNISSE

3.1 Darstellung der Meßwerte 24

3.2 Folgerungen 32

3.3 Vergleich mit Meßwerten aus der Literatur 35

4 MÖGLICHKEITEN ZUR BERECHNUNG DER THERMISCHEN AUSDEHNUNG

4.1 Die Grüneisenbeziehung und der Temperaturverlauf 37

4.2 Numerische Berechnung der AK bei 25°C 38

4.3 Prüfung der Voraussetzungen der Grüneisenbeziehung 39

5 ZUSAMMENFASSUNG 43

6 LITERATURVERZEICHNIS 45

LEBENSLAUF 48

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547602_0094

EINLEITUNG

1.1 Thema und Problemstellung

Isotype Gruppen von Kristallen eignen sich in besonderem Maße dazu, Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften zu erkennen. Für solche Untersuchungen bieten sich auf Grund ihrer einfachen Bindungsverhältnisse die Alkalihalogenide vom Steinsalztyp an.

Unter den physikalischen Eigenschaften kömmt den elastischen eine große Bedeutung zu, da sie mathematisch einfach zu fassen und für viele physikalische Eigenschaften grundlegend sind. Elastische Deformationen der Kristalle können durch Zufuhr von Wärme erzeugt werden. In diesem Falle spricht man von thermischer Ausdehnung. Sie ist proportional der zugeführten Wärmemenge und außerdem eine Funktion der Temperatur.

Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung ist bei den Alkalihalogeniden vom NaCl-Typ nur von wenigen Gliedern bekannt. Sie wurde entweder nur an einzelnen Kristallen und innerhalb kleiner Temperaturbereiche oder an mehreren Gliedern mit unzulänglichen Methoden gemessen. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit die thermische Ausdehnung an 15 Gliedern dieser Gruppe von etwa -150 bis +400°C mit einem Interferenzdilatometer gemessen.

1.2 Definitionen

Die thermische Ausdehnung läßt sich als homogene elastische Deformation beschreiben, die von der Temperaturänderung ΔT abhängt. Diese Deformation kann durch einen symmetrischen Tensor ε_{ij} dargestellt werden.

ε_{ij} ist proportional ΔT, also $\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T$; (1)

Hierbei ist α_{ij} der Tensor der thermischen Ausdehnung, also eine substanzspezifische Größe ($i,j = 1, 2, 3$).
Auf die Hauptachsen transformiert lautet (1): $\varepsilon_{ii} = \alpha_{ii} \Delta T$.
In dieser Form sind die α_{ii} die Hauptausdehnungskoeffizienten. Die zugehörige Bezugsfläche ist ein Ellipsoid oder ein Hyperboloid der Gleichung: $\sum \alpha_{ij} \cdot X_i \cdot X_j = 1$, (2)

bezogen auf die Hauptachsen:

$$\alpha_{11} \cdot X_1^2 + \alpha_{22} X_2^2 + \alpha_{33} \cdot X_3^2 = 1 .$$

Bei kubischen Kristallen ist $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33} = \alpha_{lin}$.
Der lineare Ausdehnungskoeffizient AK ist definiert als die relative Längenänderung, die durch eine Temperaturänderung hervorgerufen wird; seine Dimension ist [1/°C].

$$\alpha_{lin} = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dt} = \frac{d \log a}{dt} \qquad (3)$$

(l Länge, a Gitterkonstante, t Temperatur)

Für die experimentellen AK-Bestimmungen werden endliche Längen und Temperaturdifferenzen eingesetzt:

$$\alpha_{\bar{t}} = \frac{1}{l_1} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta t} = \frac{1}{l_1} \cdot \frac{l_2 - l_1}{t_2 - t_1} .$$

Dieses $\alpha_{\bar{t}}$ gilt für die mittlere Temperatur $\bar{t} = \frac{t_1 + t_2}{2}$.

Ein Volumelement $\Delta V = \Delta x_1 \cdot \Delta x_2 \cdot \Delta x_3$ hat nach der Ausdehnung das Volumen

$$\Delta V' = \Delta x_1 \cdot \Delta x_2 \cdot \Delta x_3 \cdot (1+\varepsilon_{11})(1+\varepsilon_{22})(1+\varepsilon_{33})$$
$$\approx \Delta V \left(1+\sum_{11}^{33}\varepsilon_{ii}\right).$$

Die Volumausdehnung ist demnach:

$$\frac{\Delta V' - \Delta V}{\Delta V} = \sum_{11}^{33}\varepsilon_{ii} \qquad (4)$$

Für den Volumausdehnungskoeffizienten gilt:

$$\alpha_{Vol} = \frac{1}{V}\cdot\frac{dV}{dt} = \frac{d\,\log V}{dt} = \frac{d\sum_{11}^{33}\varepsilon_{ii}}{dt} = \sum_{11}^{33}\alpha_{ii} \qquad (5)$$

Der Volumausdehnungskoeffizient ist also gleich der Summe der Hauptausdehnungskoeffizienten.

Um die Abhängigkeit des AK von der Temperatur t zu erfassen, kann man innerhalb kleiner Temperaturbereiche die in der Literatur übliche Gleichung

$$\alpha = \alpha_0 + \beta t + \gamma t^2 \qquad \text{ansetzen.} \qquad (6)$$

1.3 Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung nach der Literatur.

Die thermische Ausdehnung ist eine Funktion der Temperatur. In den meisten Fällen wurde der Verlauf der $\alpha(T)$-Funktion nicht durch experimentelle Messungen festgelegt, sondern berechnet. Grundlage solcher Berechnungen ist die Annahme, daß der Verlauf einiger temperaturabhängiger Eigenschaften von Festkörpern proportional $\alpha(T)$ ist. GRÜNEISEN (1924) fand, daß die thermische Ausdehnung proportional der Molwärme bei konstantem Volumen C_v, dem Kompressibilitätskoeffizienten K und umgekehrt proportional dem Molvolumen V ist. Die Proportionalitätskonstante nannte er γ:

$$\alpha(T) = \gamma \cdot \frac{K(T)\cdot C_v(T)}{V(T)} \qquad (7)$$

Diese Beziehung bewährte sich besonders bei tiefsten Temperaturen, wo K und V in erster Näherung temperaturunabhängig sein sollen, sodaß $\alpha(T) = \text{const.}\ \gamma \cdot C_v(T)$ ist.
C_v gehorcht in dem genannten Temperaturgebiet dem Debye'schen T^3-Gesetz: $C_v = \text{const.} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$. (8)
Θ ist die charakteristische oder Debye-Temperatur, die nach der Debye-Theorie als $k\Theta = h\nu_{gr}$ definiert ist.
(k = Boltzmann-Konstante, h = Plancksches Wirkungsquantum, ν_{gr} = Grenzfrequenz des Eigenschwingungsspektrums).
Das T^3-Gesetz gilt bis etwa $\frac{T}{\Theta} = 0{,}1$; dann durchläuft $C_v(T)$ einen Wendepunkt und geht mit steigender Temperatur exponentiell (Einsteingebiet) in den Wert 3 R (Dulong-Petit) über (R = Gaskonstante). $\alpha(T)$ geht am absoluten O-Punkt gegen O, und gehorcht dicht oberhalb des O-Punktes streng dem Debye'schen T^3-Gesetz wie nach der oben angeführten Beziehung zu erwarten ist.
In Analogie zu $C_v(T)$ durchläuft $\alpha(T)$ ebenfalls bei derselben Temperatur einen Wendepunkt, die Ableitung von $\alpha(T)$, $\frac{d\alpha(T)}{dT}$, also ein Maximum. Im Gebiet höherer Temperaturen werden auch K und V und sogar die "Konstante" γ temperaturabhängig und wirken zusammen mit C_v - wie die Grüneisenbeziehung verlangt - auf den Verlauf von $\alpha(T)$ ein. Eine numerische Berechnung ist in den meisten Fällen nur bei etwa 20°C möglich, da die genannten Faktoren im allgemeinen nur in einem kleinen Temperaturbereich um 20°C bekannt sind. Bei höheren Temperaturen wird deshalb die Proportionalität zwischen $\alpha(T)$ und $C_p(T)$, der Molwärme bei konstantem Druck, bevorzugt, die im Gegensatz zu C_v experimentell leicht zugänglich ist: $\alpha = \text{const.}\, C_p$. (9)

Eine weitere Verknüpfung von α mit C_p ergibt sich aus der thermodynamischen Formel, mit der C_v aus gemessenen C_p-Werten berechnet wird:

$$C_p - C_v = \frac{9 \cdot \alpha^2 \cdot V \cdot T}{K} \qquad (10)$$

Bisher wurde bei nicht bekannten $\alpha(T)$ statt α_t die Beziehung Const. $_{20^\circ} C_{pt}$ eingesetzt[x], wobei diese Konstante streng nur bei 20°C gilt. In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit berechneten JOSHI und MITRA (1961) die AK der Alkalihalogenide vom Steinsalztyp bei +25°C. Die Autoren gingen von der Bornschen Formel für die Gitterenergie aus und kamen mit Hilfe der Grüneisenbeziehung und der Molwärmendifferenz zu einer Formel, deren Glieder und Faktoren aus experimentellen Messungen bekannt sind.(Vergl. S. 38, Gl.21). Zum Abschluß sei noch auf eine von S. HAUSSÜHL (1960) angegebene Beziehung hingewiesen, welche die thermische Ausdehnung von Kristallen mit deren thermoelastischen Eigenschaften verknüpft.

$$T_{ij} = \frac{d \log c_{ij}}{dT} = \frac{d \log F_{ij}}{dT} - 4 \cdot \frac{d \log a}{dT} = \frac{d \log F_{ij}}{dT} - 4\alpha. \qquad (11)$$

Hierbei sind die T_{ij} die thermoelastischen, C_{ij} die elastischen Konstanten. Die F_{ij} sind gitterdynamische Faktoren, die durch die Beziehung

$$c_{ij} = F_{ij} \cdot e^2 \cdot r^{-4}$$ definiert sind.

(e = Elementarladung, r = Abstand nächster Nachbarn im Gitter).

1.4 Meßmethoden

Eine ausführliche Zusammenfassung aller gebräuchlichen Ausdehnungsmeßverfahren gibt EBERT (1940).

x) Die Konstante bei 20°C ist definiert durch die Gleichung (9): $\alpha_{20^\circ} = \text{const.}_{20^\circ C} \cdot C_{p\ 20^\circ C}$.

Pyknometermethode: Bestimmt wird die Dichte von Kristallen oder Pulvern mittels Flüssigkeiten oder Gasen bei verschiedenen Temperaturen. Aus den Dichtedifferenzen werden die AK berechnet. Diese Volumausdehnungskoeffizienten sind z.T. sehr ungenau. Als Beispiel seien die Werte von BAXTER und WALLACE (1916) genannt, die bis zu 50 % von den Angaben anderer Autoren abweichen.

Methoden zur Bestimmung von Längenänderungen

1) Die Längenänderung Δl wird mit einem Schraubenmikrometer gemessen, an dem ein Fernrohr mit Fadenkreuz befestigt ist, mit dem eine fixierte Marke am zu beobachtenden Körper während der Ausdehnung verfolgt werden kann.
   Es können im günstigsten Fall $\pm 1\mu$ sicher abgelesen werden.

2) Δl wird mittels einer geeigneten Hebelübersetzung auf einen Zeiger übertragen und an einer Skala abgelesen.

3) Δl wird mit einer Spiegelanordnung sichtbar gemacht; dabei wird der Winkel eines einfallenden Lichtstrahls durch die Ausdehnung verändert. Die dabei auftretende Lichtmarkenverschiebung kann entweder an einer Skala abgelesen werden oder mit einer Photoplatte registriert werden.

4) Δl wird mit einem beweglichen Kondensator gekoppelt, dessen Kapazitätsänderung ein Maß für die Längendifferenz liefert. Die Kapazitätsänderung kann mit einem "Schreiber" registriert werden.

Die Ablesegenauigkeit der Methoden 2), 3) und 4) ist gegenüber 1) wesentlich höher, auch kann bei den beiden letzten Methoden der Verlauf der thermischen Ausdehnung in Abhängigkeit von der Temperatur kontinuierlich registriert werden. Da jedoch die Hebelanordnung und die Hebellagerung schon unkontrollierbare Fehlerquellen bergen, und da die Hebelanordnung den Probekörper irgendwo berühren muß, also die Homogenität der Temperaturverteilung stört, werden die genannten Vorteile z.T. wieder aufgehoben.

Interferenzdilatometer

Bei diesem Verfahren, das im experimentellen Teil dieser Arbeit noch ausführlich beschrieben wird, wird auf optischem Wege eine sehr hohe Meßgenauigkeit erreicht. Längendifferenzen von $^1/_{10}$ $\lambda/2$ der Na -Wellenlänge, also etwa 300Å, können noch sicher nachgewiesen werden.

Röntgenographische Methoden

Es werden Gitterkonstanten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und aus den Differenzen a die AK berechnet. Bei Zimmertemperatur kann Δa - nach einer freundlichen mündlichen Mitteilung von Herrn Doz. Dr. HAUSSÜHL - auf $\pm 10^{-10}$Å genau gemessen werden. Um diese Genauigkeit unter extremen Temperaturbedingungen zu erreichen, wäre ein sehr umfangreicher apparativer Aufwand notwendig. Üblicherweise liegen die Meßgenauigkeiten hier in derselben Größenordnung wie die des interferenzdilatometrischen Verfahrens.

1.5 Experimentelle Ergebnisse

Eine Zusammenfassung aller bis 1922 auf dem Gebiet der thermischen Ausdehnung erschienenen Arbeiten gibt SCHULZ (1922); vervollständigt bis 1957 wurde die Literatursammlung von KRISHNAN (1958). Aus diesem Grund sollen hier nur einige der wichtigsten Arbeiten besprochen werden.
Einige der ersten Dilatometermessungen an NaCl, KCl, KBr und KJ wurden 1867 von FIZEAU mit einem nach ihm benannten Interferenzdilatometer ausgeführt.
Fizeau erhielt dabei folgende AK für t = 40°C :

NaCl	40,39 . 10^{-6}/°C
KCl	38,026 . 10^{-6}/°C
KBr	42,0 . 10^{-6}/°C
KJ	42,653 . 10^{-6}/°C

1892 veröffentlichte PULVRICH seine Messungen mit einem Fizeau'schen Interferenzdilatometer, das von ihm verbessert worden war. Er fand bei 50 bis 60°C folgende α-Werte:

NaCl	40,39 . 10^{-6}/°C
KCl	38,027 . 10^{-6}/°C

Um die Jahrhundertwende wurden von BRUNNER (1904) die Dichten einiger Alkalihalogenidschmelzen bestimmt.
1912 folgte die erste AK-Messung an NaCl im Gebiet der Tiefsttemperaturen. LINDEMANN gibt für

$50°K\ \alpha = 10.80 \cdot 10^{-6}/°K$ und

für $323°K\ \alpha = 40.39 \cdot 10^{-6}/°K$ an.

Gemessen wurde mit einem Quarzglasdilatometer mit Mikrometerablesung.
In der folgenden Zeit wurde von den Theoretikern, zunächst von der rein thermodynamischen Seite, von MIE, GRÜNEISEN und BORN (1923), dann von der gitterdynamischen und quantenmechanischen Richtung wie von BORN, EINSTEIN, DEBYE und

GRÜNEISEN Ansätze geschaffen, deren Überprüfung experimentelle Ergebnisse erforderte.

Bei den oben angeführten experimentellen Arbeiten handelt es sich um Einzelmessungen von z.T. sehr grosser Genauigkeit, es fehlen jedoch Ergebnisreihen an isotypen Gruppen. Dieser Mangel kam nicht zuletzt daher, daß die Kristallzucht noch in den Anfängen steckte und die Kristalle noch nicht in allen Fällen in der für exakte Interferenzdilatometermessungen notwendigen Größe (Würfel mit zirka 1,5 cm Kantenlänge) hergestellt werden konnten.

1925 wurden von HENGLEIN zwei Arbeiten veröffentlicht, in denen er mit Hilfe von"gasvolumometrischen" Dichtebestimmungen in flüssiger Luft, in einer CO_2-Mischung und in einer Eis-Wasser-Mischung die mittleren AK von 14 Gliedern der NaCl-Gruppe errechnete. Diese Werte sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt.

		F	Cl	Br	J
Li	a)	30,66	40,66	46,6	——
	b)	20,3	33,3	39,3	——
Na	a)	32,6	36,6	39,6	45
	b)	22,6	31,0	35,6	41
K	a)	33,3	33,6	36,6	41,6
	b)	26,0	29,6	33,6	38,6
Rb	a)	——	32,8	34,6	39,66
	b)	——	30,5	32,3	37,3

Tabelle 1. α_{lin} -Werte von Henglein

a) für t = 40°C b) für t = -131°C

1934 veröffentlichten EUCKEN und DANNÖHL Messergebnisse, die den Verlauf der $\alpha(T)$-Kurven zeigen und zwar für

LiF	zwischen	42	und	800°C
NaCl	"	44	"	750 "
KCl	"	45	"	711 "
KBr	"	45	"	680 "
KJ	"	44	"	600 "

Gemessen wurde mit einem Kondensator-Dilatometer.
ADENSTEDT führte 1936 folgenden Tieftemperaturversuch durch: LiF wurde von Zimmertemperatur bis Wasserstoff-Temperaturen mit einem Interferenzdilatometer gemessen. Die α-Werte zeigen deutlich, daß $\alpha(T)$ mit sinkender Temperatur gegen 0 strebt. Zu dieser Zeit waren die röntgenographischen Methoden so weit entwickelt, daß 1938 die ersten röntgenographischen Bestimmungen der AK zwischen 15° und 60°C an LiF, NaCl, NaBr und LiCl von STRAUMANIS und JEVINS erschienen.
1942 verglich Anneliese GOTT an LiF, KBr und KJ interferenzdilatometrisch und röntgenographisch bestimmte Meßwerte und stellte hierbei Differenzen fest.
CONNELL und MARTIN (1951), HAMBLING (1953) und GLOVER (1954) führten röntgenographische Messungen an KCl, KBr und KJ durch. Ihre α-Werte stimmen mit den aus anderen Meß Methoden gewonnenen überein.
1955 erschienen von SRINIVASAN drei Arbeiten, in denen die Temperaturabhängigkeit der AK von einigen Alkalihalogeniden im Bereich tiefer Temperaturen interferometrisch untersucht wurden. Gemessen wurde an NaCl, KBr und KJ.

Bei KJ fand SRINIVASAN zum ersten Mal Anomalien in der α(T)-Kurve: Sie hat zwei Minima und zwei Maxima. VISWAMITRA & RAMASESHAN bestätigten 1962 diese Anomalien. Sie untersuchten das thermische Verhalten von KJ zwischen 0 und -100°C röntgenographisch.

1961 berichtete DESHPANDE über röntgenographische AK-Bestimmungen an NaF und NaBr zwischen 30 und 250°C.

DESHPANDE und SIRDESKMUKH (1961) veröffentlichten außerdem Ergebnisse von röntgenographischen Ausdehnungsmessungen an RbCl und RbBr im Temperaturintervall von 20 bis 190°C.

WHITTEMORE stellte aus Alkalihalogenidpulvern Presslinge her (Druck: 5/t square inch) und bestimmte die lineare thermische Ausdehnung mittels eines Hebel-Zeiger-Dilatometers zwischen 20 und 325°C. Folgende Glieder der Alkalihalogenide wurden vermessen (vergl. S. 36):

LiF, LiCl, NaF, NaCl, NaBr, NaJ, KF, KCl, KBr, KJ, RbCl.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden im August 1963 in einer Vorveröffentlichung mitgeteilt: TROST (1963).

2 MESSUNG DER THERMISCHEN AUSDEHNUNG DER ALKALIHALOGENIDE

2.1 Versuchsanordnung beim Interferenzdilatometer

Das Interferenzdilatometer ist eine Apparatur zur Messung von Längenänderungen mit Hilfe der Interferenzen von Lichtwellen. Es besteht aus einem Interferometer, einer Dilatometerzelle und einer Registriereinrichtung: Vergl. Abb. 1.

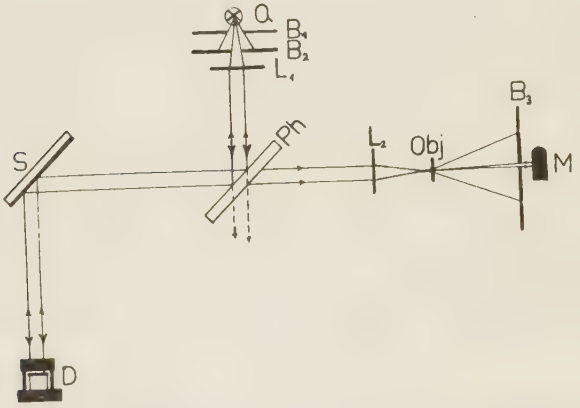


Abb. 1 Strahlengang

Q = Natriumdampflampe

B_1, B_2, B_3 = Blenden

L_1, L_2 = Linsen

Ph = halbdurchlässige Platte

S = Spiegel

D = Dilatometerzelle

Obj. = Mikroskopobjektiv

M = Sekundärelektronenvervielfacher

Monochromatisches paralleles Natriumlicht fällt unter 45^{o} auf eine halbdurchlässige Platte Ph. Der reflektierte Anteil wird über einen Spiegel S auf die Dilatometerzelle D gelenkt. In ihr liegt der planparallel geschliffene Kristall und darüber eine Quarzglasplatte. Zwischen beiden bleibt ein keilförmiger Zwischenraum. Das einfallende Licht wird zum Teil an der Glasunterfläche und zum Teil an der Kristalloberfläche reflektiert. Diese beiden Wellen interferieren miteinander. Wegen der Keilform der Zwischenschicht entsteht ein Interferenzstreifenmuster. Wenn man die Dilatometerzelle erwärmt, verändert sich die Länge des Kristalls und damit die Keildicke, was eine Parallelverschiebung des Streifenmusters bewirkt.
Die Interferenzstreifen werden auf den Schirm B_3 abgebildet, in dem sich eine Lochblende befindet. Dahinter steht ein Sekundärelektronenvervielfacher, der bei der Parallelverschiebung des Streifenmusters die Helligkeitsschwankungen registriert, welche nach einer Verstärkung auf einen Sondermultizettschreiber übertragen werden.
Anhand der folgenden Abbildung 2 soll der Aufbau der Dilatometerzelle erläutert werden. Sie befindet sich in einer luftdicht abschließenden Schutzhülle D aus korrosionsbeständigem Material, welche für feuchtigkeitsempfindliche Kristalle erforderlich ist. Auf der Quarzglasplatte P_1 steht der planparallele Kristall in dem leicht keilförmig geschliffenen Quarzglasring R_q. Auf diesem liegt die Quarzglasplatte P_2, die ebenfalls leicht keilförmig poliert ist, damit der an ihrer Oberfläche reflektierte Teil des Lichtes aus dem Strahlengang gespiegelt wird.

Um die Reflexion zu verbessern, wird auf die Oberfläche des Kristalls eine polierte planparallele Quarzglasplatte P_3 gelegt.

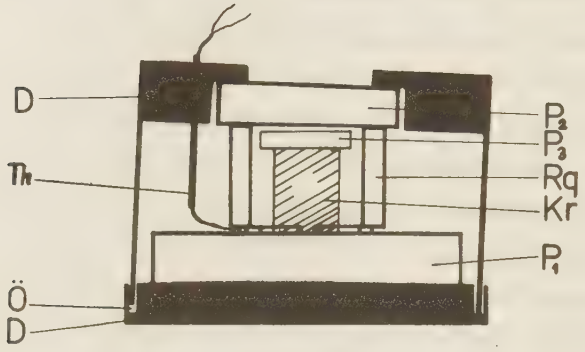


Abb. 2 Die Dilatometerzelle

D = Schutzhülle

Ö = Ölbad (Vakuumpumpenöl als Abdichtung)

Th = Thermoelement

P_1, P_2, P_3 = Quarzglasplatten

R_q = Quarzglasring

Kr = Kristall

Zwischen ihrer Oberfläche und der Unterfläche von P_2 befindet sich der für die Entstehung der Interferenzstreifen wirksame keilförmige Zwischenraum.

Der Teil der Welle, der an der Platte P_3 reflektiert wird, erfährt einen Phasensprung von $\lambda/2$, hat also gegenüber dem an der Platte P_2 reflektierten Teil einen Gangunterschied G, der sich aus dem zurückgelegten Weg 2 d (d = Dicke des Zwischenraums) und dem Phasensprung zusammensetzt:

$$G = 2d + \lambda/2 \qquad (12)$$

Die Auslöschungsbedingung lautet:

$$G = \frac{2n+1}{2} \cdot \lambda \qquad \text{(n: ganze Zahl, } \lambda \text{ : Wellenlänge).} \quad (13)$$

Im vorliegenden Fall ergibt sich also für Dunkelstreifen die Bedingung:

$$2d + \lambda/2 = \frac{2n+1}{2} \cdot \lambda$$

$$\text{bzw.:} \quad d = n \cdot \frac{\lambda}{2} \qquad (14)$$

d.h.: Alle Abstände d, die ein ganzzahliges Vielfaches von $\lambda/2$ darstellen, werden im Beobachtungsfeld als Helligkeitsminima erscheinen.

Zwei benachbarte Dunkelstreifen im Abstand a entsprechen einer Dickendifferenz Δd von $\lambda/2$. Dieser Abstand a kann linear unterteilt werden, weil auch die Dicke d im Keil sich linear ändert. Also ist:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{\lambda/2} \qquad (15)$$

Bei einer Temperaturänderung ändert sich die Länge l des Kristalls um Δl und damit die Dicke des Keils um $\Delta d = -\Delta l$, d.h.: $|\Delta d| = |\Delta l|$

Das bedeutet eine zu beobachtende Verschiebung des Streifenmusters um eine Anzahl $S_{beob.}$ von Streifen:

$$S_{beob} = \frac{\Delta d}{\lambda/2} = \frac{\Delta l}{\lambda/2} \qquad (16)$$

Die Längenänderung setzt sich dabei aus verschiedenen Anteilen zusammen, nämlich der Ausdehnung des Kristalls Δl_K und der Änderung der wirksamen Länge des Quarzglasrings

$$\Delta l_q = \Delta(l_{R_q} - l_{P_3}) : \qquad \Delta l = \Delta l_K - \Delta l_q \qquad (17)$$

Setzt man dies in die obige Gleichung ein und löst nach der zu ermittelnden Größe Δl_K auf, so ergibt sich:

$$\frac{\Delta z_k}{\lambda/2} = S_{beob} + S_q = S_{ges.} \qquad (18)$$

wobei $S = \frac{\Delta z_q}{\lambda/2}$ und S_{ges} = gesamte der Kristall ausdehnung zukommende Streifenzahl.

Man muß also zu der beobachteten Streifenzahl ein durch die Ausdehnung des Quarzglases sich ergebendes Korrekturglied addieren, um die wirkliche Ausdehnung des Kristalls zu erhalten.

Weitere Korrekturen wie zum Beispiel die Änderung des Brechungsquotienten n_L des Luftkeils können wegen ihrer Geringfügigkeit vernachlässigt werden: Nach einer Formel von PULVRICH (1892) ist in unserem Fall $S_n = 1/400.S_{beob.}$ Andere Korrekturglieder sind noch kleiner.

2.2 Präparation der Kristalle

Die meisten Kristalle wurden im Mineralogischen Institut Tübingen von Doz. Dr. S. Haussühl und Mitarbeitern nach dem Nacken-Kyropoulos-Verfahren aus pro-analysi-Substanzen der Firma Merck gezüchtet. Die Fluoride und LiBr wurden von K. Korth, Kiel, bezogen. Alle Kristalle wurden getempert und anschließend in Quader von etwa 15 x 15 x 13 mm gespalten. Die Auflageflächen wurden mit einer Toleranz von $\pm$ 1.10^{-3}mm planparallel geschliffen. Dabei war zu beachten, daß wegen der Dublettstruktur des Natriumlichts (λ_1 = 5895,9, λ_2=5889,9Å) bestimmte Kristalldicken besonders günstig waren.

Wegen $\frac{\lambda_1-\lambda_2}{\lambda} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ =1/1000 beeinflussen sich nämlich die Interferenzsysteme der beiden Wellenlängen in der Weise, daß bei einer Keildicke d=n .1000. $\lambda/2$ (n= ganze Zahl) die Helligkeitsmaxima beider Systeme zusammenfallen. Bei d=$\frac{2n+1}{2}$.1000. fallen die Helligkeitsmaxima des einen Systems mit den

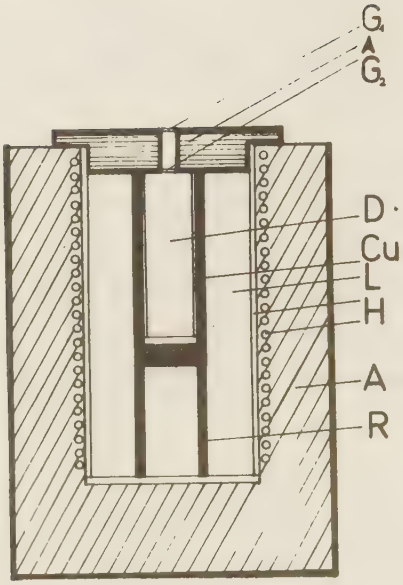
Helligkeitsminima des anderen zusammen, wodurch das ganze Interferenzstreifenmuster undeutlich und für die Messung unbrauchbar wird. Deshalb mußte der Keil eine Dicke von ca. n. 300μ haben, und der Kristall hat demnach optimale Dicken, die sich um 300μ unterscheiden.

Die hygroskopischen Kristalle wurden zum Schutz vor Feuchtigkeit im Trockenkasten in Anwesenheit von P_2O_5 geschliffen. LiBr und RbF konnten bei Zimmertemperatur selbst im Trockenkasten nicht präpariert werden; erst nachdem dieser in einen Kälteraum mit einer konstanten Temperatur von -20^oC gebracht worden war, gelang es, diese beiden Substanzen zu schleifen.

Die geschliffenen Kristalle wurden in der Dilatometerzelle so einjustiert, daß im Gesichtsfeld der Platte P_3 etwa 4 - 6 Interferenzstreifen zu beobachten waren (Vergleiche Abb.2).

3 Einstellung und Messung der Temperatur

Die Messungen der Ausdehnungskoeffizienten erstreckten sich über ein Temperaturgebiet von - 175 bis + 520^oC. Dabei war es notwendig, daß man jede Zwischentemperatur einstellen und über einen gewissen Zeitraum konstant halten konnte.
Dafür wurde ein Ofen und ein Kryostat gebaut, die beide eine große thermische Trägheit besaßen (vergl. Abb. 4 und 5).
Um eine homogene Temperaturverteilung in der Dilatometerzelle zu erreichen, bestanden die Wände der Dilatometerräume aus Kupfer.



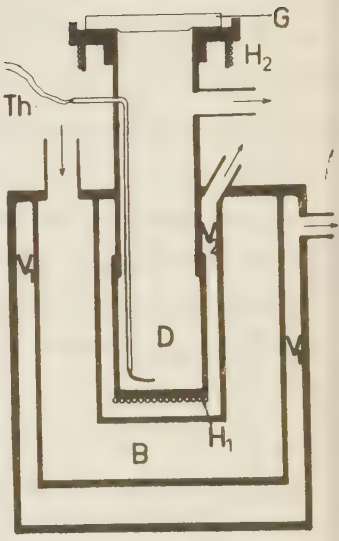


Abb. 3 Der Ofen

G_1 u.G_2 : Glasfenster

A : Asbestfüllung

D : Dilatometerraum

Cu : Kupferwand

L : Luftraum

H : Heizwicklung auf keramischem Rohr

R : Stahlrohr

Abb. 4 Der Kryostat

G : Glasplatte

H_1,H_2 : Heizungen

V_1u.V_2: Evakuierbare R

D : Dilatometerraum

B : Kältebad

Th : Thermoelement

Mit dem Kryostaten können in einem Stickstoffbad Temperaturen zwischen -196 und +50°C eingestellt werden. Eine geeignete Kombination der Kühlwirkung des Stickstoffbades mit der Heizung H_1 erlaubt ein langes Konstanthalten der Temperatur.
Außerdem kann die Kühlwirkung des Kältebades durch das Variieren des Druckes im Raum V_2 von 10^{-2} Torr bis Ortsdruck, und damit die Wärmeleitfähigkeit beeinflußt werden.

Die Temperaturen wurden mit Thermoelementen gemessen. Für das Gebiet der tiefen Temperaturen waren Eisen-Konstantan-Elemente und für die höheren Temperaturen Ni-CrNi-Thermopaare günstig. Die Hauptlötstellen wurden im Argonstrom elektrisch geschweißt, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, daß keine mechanischen Spannungen durch Knicke auftraten. Um die Genauigkeit der Ni-CrNi-Thermopaare zu kontrollieren, wurde nach jeder Messung die Thermospannung in einem Eichofen mit homogener Temperaturverteilung gemessen. Die Eichthermometer konnten im Ofen, also in der homogenen Temperaturzone abgelesen werden, was Fadenkorrekturen überflüssig machte. Die höchste Abweichung zweier Eichkurven von verschiedenen Thermoelementen betrug 6° bei + 500°C, also 1,2%, bei demselben Thermoelement waren es 2°C, also 0,4%. Diese Toleranz wurde auch bei niedrigeren Temperaturen eingehalten.
Das für die Tieftemperaturbestimmungen verwendete Eisen-Konstantan-Element wurde vor und nach der gesamten Meßserie in frischen Kältebädern geeicht. Die Maximaldifferenz zwischen erster und zweiter Eichung war am tiefsten Eichpunkt, bei -196, 10°C und 735 mm Hg, 0,03mV, also 1°C, was 0,5% entspricht.

Als Bezugstemperatur wurde für alle Thermoelemente der Eispunkt mit $0 \pm 0{,}02^{\circ}C$ genommen.
Die Thermospannungen wurden bei Versuchen und bei Eichungen mit einem Siemens-Spiegelgalvanometer der Klasse 0,5 im 15 mV-Bereich gemessen. Die Ablesefehler lagen also innerhalb der durch die Eichung erhaltenen Fehlergrenzen.

Zur Messung der Kristalltemperatur lag die Hauptlötstelle des Thermoelements - mit einem dünnen Glasüberzug versehen - direkt am Kristall. Da die feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle im Ofen in einer luftdichten Schutzhülle und alle Kristalle im Kryostaten sich im Vakuum befanden, konnten die Thermoelemente nicht in unmittelbaren Kontakt mit dem Kristall gebracht werden, da die Abdichtung nicht durchbrochen werden durfte. In diesen Fällen wurde das Thermoelement in ein Neusilberrohr eingeführt und der Temperaturkontakt durch einen Silberdraht hergestellt, welcher in das abgeschlossene Ende des Neusilberrohres eingelötet war (s. Abb. 3 und 5). Trotz dieser Maßnahmen hinkt die Temperatur des Kristalls während der Aufheizung oder Abkühlung immer um 1 - $2^{\circ}C$ hinter der des Thermoelements nach, weil Wärmekapazität und thermische Leitfähigkeit des Kristalls und der Hauptlötstelle des Thermoelements sehr verschieden sind. Wenn $\alpha(T)$ nicht linear ist, macht es diese Hysteresis sehr schwierig, die sich entsprechenden Differenzen der Temperatur t_2-t_1 und der Länge l_2 und l_1 einander zuzuordnen. Bei AK-Messungen müssen demnach Temperaturintervalle durchfahren werden, an deren Anfang und Ende die Temperatur so lange konstant ist (zirka 15 min.), daß der Kristall die Temperatur des Thermoelements erreichen kann.

Bei unserer Apparatur waren die maximalen Temperaturunterschiede höchstens $0{,}1^{\circ}C$.

Betrachtet man die Hysteresis und die größten Fehler bei der Messung von Δl und Δt, so kann man folgende Regeln für die AK-Meßtechnik mit dem Interferenzdilatometer aufstellen:

Wenn $\alpha(T)$ sich einer linearen Funktion nähert, ergeben grosse Temperaturintervalle kleine absolute Fehler.

Wenn $\alpha(T)$ stark vom linearen Verlauf abweicht, sei es in Temperaturgebieten, in denen das T^3-Gesetz gilt, oder bei Anomalien, müssen möglichst kleine Temperaturintervalle gewählt werden und damit muß ein etwas größerer absoluter Fehler in Kauf genommen werden.

2.4 Auswertung der Meßdaten

Nach der Definition ist

$$\alpha = \frac{d\,l}{l\,dt}$$

In meßbaren Differenzen ausgedrückt:

$$\alpha_{\bar{t}} = \frac{l_2 - l_1}{l_1\,(t_2 - t_1)} = \frac{S_{ges} \cdot \lambda/2}{l_1\,(t_2 - t_1)} \qquad (19)$$

wobei $\bar{t} = \frac{t_1 + t_2}{2}$ ist.

Von diesen Größen wurden folgende gemessen:

1) S_{ges}, die Interferenzstreifenzahl, die mit $\lambda/2$ multipliziert die Längenänderung $l_2 - l_1$ ergibt (S.15).
   Als λ wurde das arithmetische Mittel der beiden Wellenlängen des Na_D-Dubletts genommen.

2) $l_k = l_{20^\circ C}$, die Dicke des Versuchskristalls wie sie nach der Präparation gemessen wurde und wie sie exakt nur für die Zimmertemperatur gilt.
   Für höhere Temperaturen mußte die Dicke l_k entsprechend der Beziehung $l_1 = l_{20^\circ C}\,(1 + \alpha(t_1 - 20^\circ C)$ korrigiert werden.

3) t_1 und t_2 wurden direkt gemessen; damit war auch die Differenz bekannt.

Fehlerdiskussion

Der größte relative Fehler wurde wie folgt berechnet:

$$\frac{\delta\alpha}{\alpha} = \left|\frac{\delta\Delta l}{\Delta l}\right| + \left|\frac{\delta\, l_k}{l_k}\right| + \left|\frac{\delta\,\Delta t}{\Delta t}\right| \qquad (20)$$

Betrachtet man die einzelnen Glieder dieser Summe der Beträge so erhält man:

1) $\frac{\delta \Delta l}{\Delta l}$ $\delta \Delta l = 3.10^{-5}$ mm

Δl ergibt sich bei $\Delta t = 30^{\circ}C$, $\alpha = 40.10^{-6}/^{\circ}C$, $l_k = 10$ mm zu $2{,}5.10^{-2}$ mm

$= \frac{3.10^{-5}}{2{,}5.10^{-2}} = 2{,}5^{\circ}/oo$

2) $\frac{\delta l_k}{l_k}$ Der relative Fehler bei der Bestimmung der Dicke des Kristalls ergibt sich aus der Meßgenauigkeit $\delta l_k = \pm 10^{-3}$ mm, und der durchschnittlichen Dicke $l_k = 10$ mm, also $1.10^{-4} = 0{,}1^{\circ}/oo$.

3) $\frac{\delta \Delta t}{\Delta t}$ Der Temperaturmeßfehler ist der weitaus größte Fehler und beträgt bei den Hochtemperaturmessungen 1.2 % .

$\frac{\delta \alpha}{\alpha}$ ist demnach (0,25 + 0,01 + 1,2)= 1,46 %.

Der größte relative Fehler ist also bei allen Meßergebnissen kleiner als 2 %.

3 ERGEBNISSE

Es wurden mit Ausnahme von LiJ und CsF die AK von 15 Gliedern der Alkalihalogenide vom NaCl-Typ in dem Temperaturbereich von -150 bis +400°C gemessen.
Die hygroskopischen Kristalle bereiteten dabei Schwierigkeiten, weil eine Hydratbildung an den Kristallflächen, die nicht bedeckt waren, leicht auf die Kanten übergriff und damit die Auflagefläche abhob, was die Messung unbrauchbar machte. Die feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle LiCl, LiBr und NaJ konnten nur bis etwa 250°C gemessen werden, weil sich das Vakuumpumpenöl in der Schutzhülle (vergl. Abb. 2) bei etwa +200°C zersetzte und dadurch die Schutzhülle undicht wurde. Die feuchtigkeitsempfindlichen Fluoride wie KF und besonders RbF ätzten in Verbindung mit der nach der Trocknung mit P_2O_5 noch verbliebenen Luftfeuchtigkeit die Quarzglasteile des Interferenzdilatometers an. KF konnte deshalb bis 270°C und RbF nur bis 0°C vermessen werden, da die Ätzwirkung zu stark wurde.
Die übrigen 10 Alkalihalogenide konnten über den gesamten Temperaturbereich vermessen werden.

3.1 Darstellung der Meßwerte

Die Versuchsergebnisse werden in den folgenden Tabellen (Tab. 2 - 6) wiedergegeben. Im Anschluß an die Tabellen mit den reinen Meßwerten folgte eine Tabelle (Tab. 6), in der die α-Werte der Alkalihalogenide bei bestimmten Temperaturen zusammengestellt sind.
Die Meßwerte dieser Tabellen wurden in Gruppen mit gleichen Kationen graphisch dargestellt (Abb. 5-8).

Tabelle 2 Die Ausdehnungskoeffizienten der Li - Salze

LiF

$\bar{t}$ (°C)	α [10^{-6}/°C]
-140,6	16,4
-127	$17,7_1$
-133	17,7
- 87,9	23,0
- 81,7	25,5
+ 3,6	31,3
+ 3,9	30,2
+ 41,25	34,3
+ 44,0	35,9
+ 50	35,5
+ 66	36,4
+ 72,3	36,5
+141,6	39,9
+175,8	39,5
+229	41,1
+277	42,1
+367	47,3
+483	49,0

LiCl

$\bar{t}$ (°C)	α [10^{-6}/°C]
- 137	23,7
- 70	32,5
+ 0,7	$40,4_5$
+ 52	48,3
+ 152,9	$51,4_5$
+ 192	55,1
+ 260	57,8

LiBr

- 150	25,6
- 126	28,3
- 26	35,6
- 13	38,6
- 5,25	39,8
+ 59,3	46,5
+107	52,0
+150	57,4
+235	66,7

Tabelle 3 Die Ausdehnungskoeffizienten der Na-Halogenide

Messwerte.

NaF		NaCl	
t (°C)	α [10^{-6}/°C]	t (°C)	α [10^{-6}/°C]
- 137	$15,2_3$	- 126,6	26,2
- 124	19,6	- 124	26,5
- 52	26,0	-117,2	29,0
+ 3,6	30,1	- $91,3_5$	31,7
+ 45	32,4	- 65,5	31,2
+ 139,8	36,3	- 43,	32,7
+ 207	38,6	- 11,5	34,5
+ 221	40,0	- 0,25	35,0
+ 299	41,7	+ 5,2	37,2
+ 397	44,3	+ 9,1	38,6
+ 468,1	44,2	+ 27	40,5
+ 489,5	45,8	+ 31	40,4
		+ 46	41,7
NaBr		+138	43,9
- 142	23,5	+187	44,6
- 111	27,4	+220	44,2
- 93	26,8	+243	46,6
- 44	30,1	+315	47,0
- 1,8	36,4	+355	47,0
+ 84,6	46,1	+437	49,6
+ 144,6	47,9		
+222,7	48,7	NaJ (tief)	
+ 392	52,8	- 130	31,1
NaJ (hoch)		- 110	35,3
+ 6,8	$41,4_5$	- 85,2	35,8
+ 53	49,0	- 46	31,7
+ 129	52,8	- 22,8	35,4
+130	51,7	- 8	42,0

Tabelle 4 Die Ausdehnungskoeffizienten der K-Halogenide

KF		KCl		KBr	
$\bar{t}$ (°C)	α [10^{-6}/°C]	$\bar{t}$ (°C)	α [10^{-6}/°C]	$\bar{t}$ (°C)	α [10^{-6}/°C]
- 143	18,1	- 131	26,0	- 139,2	24,4
- 124,2	22,0	- 102	30,7	- 126,3	24,7
- 56,4	24,8	- 95	31,1	- 117	25,3
- 18,6	26,1	- 69	32,1	- 80,1	30,2
- 17,1	26,5	- 62	31,9	- $56,6_5$	32,0
- 3,3	27,4	- 55,8	31,3	- 34,3	31,2
+ 11,2	26,2	- 40	31,2	- 17	33,6
+ 22,8	32,9	- 5	34,8	+ 2,1	34,8
+ 29,5	35,3	+ 20	36,7	+ 5,7	35,9
+ 35,9	34,1	+ 44	36,6	+ 1,5	36,7
+ 50,5	33,2	+ 108	38,3	+ 34,1	40,5
+ 105	34,0	+ 146	39,8	+ 41,5	40,6
+ 167	34,7	+ 308	45,1	+ 35,2	39,6
+ 210	34,7	+ 338	46,4	+ 73	40,6
				+ 97	41,1
KJ		KJ (Forts.		+ 143	41,6
- 132,1	27,1	+ 58	44,1	+ 133,9	41,5
- 101,8	33,8	+ 101	44,7	+ 189	42,5
- 98,9	33,3	+ 229	48,2	+ 241	43,3
- 87,6	30,2	+ 293	49,8	+ 329	47,3
- 51,3	30,5	+ 449	56,34	+ 385	49,7
- 40,0	35,6				
- 34,4	36,0				
- 23,3	33,8				
- 3,8	38,1				
+ 2,2	37,7				

Tabelle 5 Die Ausdehnungskoeffizienten der Rubidium-Halogenide

RbF		RbCl		RbJ	
$\bar{t}$ (°C)	α [10^{-6}/°C]	$\bar{t}$ (°C)	α [10^{-6}/°C]	$\bar{t}$ (°C)	α [10^{-6}/°C]
- 134,2	18,1$_5$	- 140	22,1$_5$	- 139	28,2
- 94,9	23,6	- 73	29,0	- 118	30,1
- 8,3	26,8$_5$	- 69,3	30,4	- 101	32,9
		- 41	31,2	- 79,8	30,3
RbBr		- 15,2	32,1	- 62,9	33,76 [1]
		- 2,1$_5$	34,7	- 60,7	32,3 [2]
- 150,8	19,7	+ 5,4	35,8	- 56,3	27,1
- 78	25,8	+ 41,4	37,0	- 56,5	29,9
- 81	27,3	+ 82,7	37,8	- 52,5	33,8
- 65,7$_5$	26,9	+ 73,3	37,2	- 50,1	32,0
- 26,	31,0	+ 138	39,5	- 40,8	32,5
+ 56	37,9	+ 139,8	39,1	- 16,5	32,6
+ 61	38,8	+ 289	43,8	- 0,4	35,6
+ 64	39,3	+ 381	46,4	- 4,6	36,0
+ 141	41,4			+ 72,7	42,5
+ 237	44,3			+ 58,6	41,1
+ 310	47,0			+ 126,8	43,3
				+ 329	49,7

1) und 2) $\Delta t = 64$ bzw. 63°, typisches Beispiel für zu grosse Temperaturintervalle. Die Intervalle der anderen in der Nähe liegenden Werte sind alle kleiner als 35°.

Tabelle 6

Ausdehnungskoeffizienten der Alkalihalogenide bei - 100,-50, 0, +50, +150°C

Einheit: $[10^{-6}/°C]$

		F	Cl	Br	J
$\bar{t}$ = - 100°C	Li	22,3	28,3	30,1	----
	Na	22,3	31,0	27,3	35,9
	K	23,4	30,7	27,2	33,2
	Rb	23,2	26,7	23,9	32,9
$\bar{t}$ = - 50°C	Li	27,5	34,9	33,3	----
	Na	26,7	32,3	29,5	31,7
	K	24,8	31,4	31,6	30,4
	Rb	25,6	31,0	28,5	32,0
$\bar{t}$ = 0°C	Li	31,0	40,7	40,0	-----
	Na	29,8	36,4	37,0	41,4
	K	26,9	35,5	35,0	38,0
	Rb	27,0	34,8	34,6	36,9
$\bar{t}$ = +50°C	Li	35,4	48,0	45,6	----
	Na	32,5	41,7	44,1	48,6
	K	33,2	37,3	40,5	43,6
	Rb	----	37,2	38,6	40,6
$\bar{t}$ = +150°C	Li	39,8	51,4	57,4	----
	Na	36,7	44,1	47,5	53,0
	K	34,8	39,8	41,7	45,4
	Rb	----	39,7	41,7	44,2

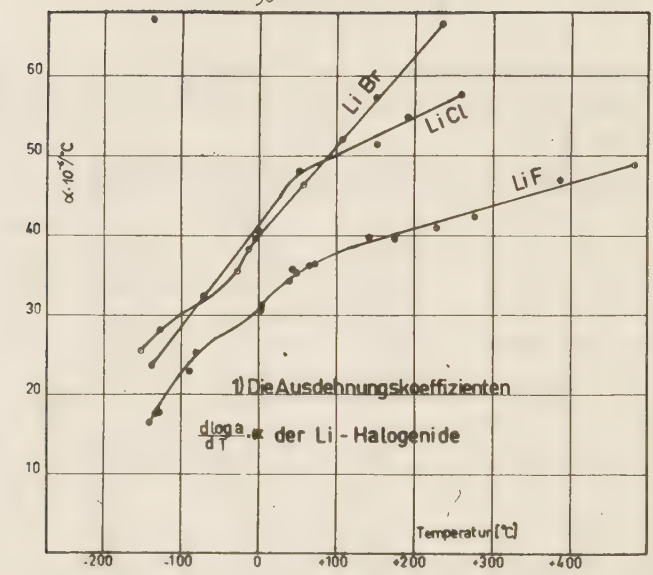


Abb. 5 Die AK der Lithiumhalogenide in Abhängigkeit von der Temperatur.

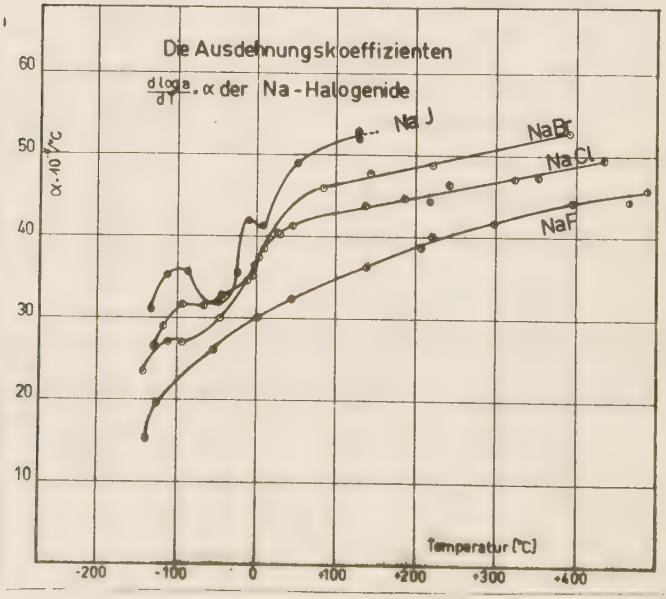


Abb. 6 Die AK der Natriumhalogenide in Abhängigkeit von

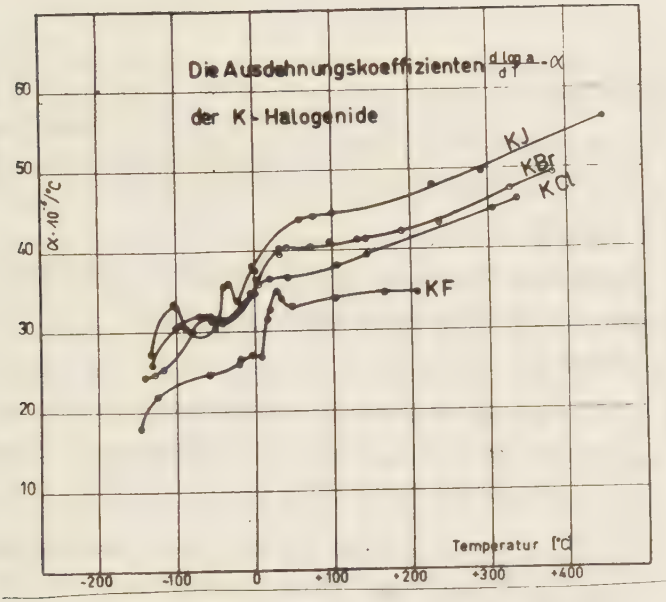


Abb. 7 Die AK der Kaliumhalogenide in Abhängigkeit von der Temperatur

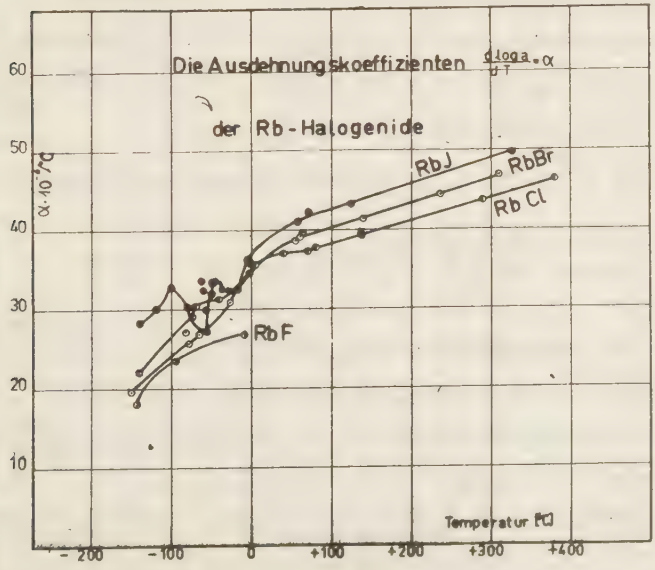


Abb. 8 Die AK der Rubidiumhalogenide in Abhängigkeit von der Temperatur

3.2 Folgerungen

Die Alkalihalogenide vom NaCl-Typ zeigen in ihrem thermischen Ausdehnungsverhalten folgende gemeinsame Gesetzmässigkeiten:

1) Der AK wächst mit steigender Temperatur und strebt mit abnehmender Temperatur gegen Null (vergl. Abb. 5-8 und Tab.6).

2) Betrachtet man die Reihen mit gleichem Kation, so wächst der AK mit zunehmendem Anionenradius (vergl. Abb. 5-8 und Tab.6).

3) Bei gleichem Anion nimmt der AK mit zunehmendem Kationenradius ab (vergl. Tab. 6).

4) Bei höheren Temperaturen werden die Unterschiede der AK zwischen den einzelnen Gliedern und besonders zwischen den Rubidium und Kalium - Salzen immer kleiner (vergl. Abb. 7,8 und Tab. 6).

5) $\frac{d\alpha}{dT}$ (T) nimmt mit steigender Temperatur ab und strebt einem konstanten Wert zu (vergl. Abb. 5 - 8). Das Maximum von $\frac{d\alpha}{dT}$ (T) liegt unterhalb -150°C.

In den Temperaturgebieten, in denen diese Gesetzmässigkeit nicht zutreffen, haben wir anomales Ausdehnungsverhalten. Aus den Abbildungen 5 - 8 ist im Temperaturintervall von -100 bis 0°C ein solcher anomaler Verlauf der α(T)-Kurven zu sehen. Die α(T)-Kurven aller Jodide enthalten in diesem Bereich 2 Minima und 2 Maxima (vergl. Abb. 6,7,8), die der Bromide und Chloride zwei Wendepunkte.

Die α(T)-Kurven der Fluoride zeigen keine Abweichungen, welche die Meßgenauigkeit übersteigen. Eine Ausnahme hierin macht Kaliumfluorid mit einem Maximum bei $+29^{\circ}C$ (vergl. Abb.7). Die AK der Bromide liegen im Anomaliebereich niedriger als die der Chloride. Wenn man die Temperaturgebiete, in denen anomale α(T)-Kurvenzüge erscheinen durch eine interpolierte Kurve ohne Wendepunkte und ohne Extremwerte überbrückt, kann man die Maximaldifferenzen zwischen derartigen Idealkurven und den experimentell begründeten Kurven abschätzen. Betrachtet man diese Differenzen, so ergeben sich Andeutungen von Gesetzmässigkeiten im anomalen Ausdehnungsverhalten, wie die folgende Tabelle zeigt:

	F	Cl	Br	J
Li	keine	besondere Art	ca.10%	----
Na	keine	10 %	15-20 %	33 %
K	30 %	10 %	15-20 %	30 %
Rb	--	10 %	15 %	30 %

Tab. 7 : Die anomalen Effekte

Nimmt man diese Differenzen als Maß für den anomalen Effekt, so kann man zusammenfassend aussagen:
In den Reihen mit gleichem Kation werden die anomalen Erscheinungen mit wachsendem Anion betragsmässig grösser, mit Ausnahme von KF. In den Reihen mit gleichem Arion sind die anomalen Abweichungen im Ausdehnungsverhalten etwa gleich (Ausnahme:KF).

Im Ausdehnungsverhalten von KJ hat SRINIVASAN (1955) zum ersten Mal Anomalien experimentell gefunden. VISWAMITRA und RAMASESHAN (1962) haben diese Beobachtung mit einer röntgenographischen Methode ebenfalls gefunden. Die Ergebnisse der vorliegenden Messungen stimmen mit den Ergebnissen der genannten Autoren sowohl bezüglich der Form der $\alpha(T)$-Kurven als auch der Lage der Minima und der Maxima sehr gut überein. Kleine Differenzen bestehen lediglich in den absoluten α-Werten an den Minima und Maxima.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß es sich bei den anomalen Erscheinungen um eine sehr verbreitete Eigenschaft handelt.

Über die Ursache dieser Effekte haben die oben genannten Autoren Vermutungen aufgestellt, denen noch die Beweiskraft fehlt. Eine Erklärung dieser Ursachen dürfte erst möglich sein, wenn mehr von den temperaturabhängigen physikalischen Eigenschaften mit Präzisionsbestimmungen in möglichst weiten Temperaturbereichen untersucht sein werden. MOTT und GURNEY gaben schon 1939 eine Formel an, die eine von der normalen thermischen Ausdehnung unabhängige, durch Gitterbaufehler bewirkte Ausdehnung beschreibt. MOTT und GURNEY bemerkten dazu, daß diese Ausdehnung noch bei keiner Substanz experimentell beobachtet werden konnte. Vielleicht ist das ein möglicher Ansatz zur Erklärung der Anomalien.

.3 Vergleich mit Meßwerten aus der Literatur

In der folgenden Tabelle sollen die Meßwerte einiger der wichtigsten experimentellen Arbeiten mit eigenen Werten verglichen werden.

Spalte 1: Autor, Spalte 2: Substanz, Spalte 3: mittlere Temperatur $\bar{t}$ (°C), Spalte 4: α [10^{-6}/°C], Spalte 5: $\bar{t}$ [°C] und Spalte 6: α [10^{-6}/°C] aus der vorliegenden Arbeit.

Tabelle 8

1)	2)	3)	4)	5)	6)
Fizeau (1867)	NaCl	40/	40,39	31	40,4
	KCl	40	38,026	44	36,6
	KBr	40	42,0	41,5	40,6
	KJ	40	42,653	50	43,6
Pulvrich (1897)	NaCl	50/60	40,39	50	41,7
	KCl	50/60	38,027	50	37,3
Lindemann (1912)	NaCl	-223	10,80	-126+	26,2+
		40	40,39	31	40,4
Henglein (1925)	LiF	-131	20,3	-127	26,2++
		- 40	30,66	- 50	27,5
	NaF	-131	22,6	-137	15,23
		- 40	32,6	- 52	26,0

+) tiefster Meßpunkt

++) Es wird nur mit Substanzen verglichen, bei denen keine anomalen AK aufgetreten sind. Die Unterschiede sind charakteristisch.

Die folgende Tabelle 9 bringt einen Vergleich mit den Werten von WHITTEMORE. WHITTEMORE hat seine AK an Presslingen (S.11) gemessen. Auffallend ist die gute Übereinstimmung mit AK, die an Einkristallen gemessen worden sind.

Tabelle 9 Vergleich mit den Werten aus der Arbeit von WHITTEMORE (1962)

	F	Cl	Br	J
Li	41,5	52,8	----	----
	39,8	51,4		
Na	38,4	45,6	49,6	52,4
	36,7	44,1	47,5	53,0
K	38,3	41,7	44,5	47,9
	34,8	39,8	41,7	45,4
Rb	----	41,8	----	----
		39,7		

Obere Reihe: $\alpha\,[10^{-6}/^{\circ}C]$ bei einer Bezugstemperatur von ca. +170°C zwischen 20 und 320°C von WHITTEMORE.

Untere Reihe: $\alpha\,[10^{-6}/^{\circ}C]$ bei +150°C aus dieser Arbeit.

4 MÖGLICHKEITEN ZUR BERECHNUNG DER THERMISCHEN AUSDEHNUNG

4.1 Die Grüneisenbeziehung und der Temperaturverlauf

Nach dieser Beziehung (vergl.S. 3 Gl.7) hat $\alpha(T)$ bei tiefsten Temperaturen einen zu $C_v(T)$ analogen Verlauf. Die $\alpha(T)$-Kurven unterhalb -100°C deuten auf einen steilen Abfall mit sinkender Temperatur hin.
Diese Tendenz ist eine qualitative Bestätigung der Grüneisen'schen Vorstellungen für diesen Temperaturbereich.

Außer C_v sind alle in der Grüneisenbeziehung auftretenden Faktoren nur in einem kleinen Temperaturbereich um 20°C bekannt. Deshalb kann die Grüneisenbeziehung den Verlauf von $\alpha(T)$ nur bei etwa 20°C beschreiben, insbesondere aber nicht die Anomalien erfassen.
Diese Anomalien liegen sowohl über wie unter der Debye-Temperatur, und außerdem zeigt auch der normale Kurvenverlauf im Bereich der Debye-Temperatur keine besonderen Merkmale.
Die einzige Ausnahme macht NaCl, dessen $\alpha(T)$-Kurve oberhalb der Debye-Temperatur nahezu linear ist.
Zur Erläuterung ist eine Tabelle mit den Debye-Temperaturen der Alkalihalogenide angefügt.

	F	Cl	Br	J
Li	+ 412	+ 190	+ 114	----
Na	-----	+ 37	- 30	- 72
K	+ 60	- 27	- 88	-118
Rb	-----	- 97	- 140	-157

Tabelle 10. Die Debye-Temperaturen in °C der Alkalihalogenide nach LEIBFRIED (1955).

4.2 Numerische Berechnung der AK bei 25°C

Mit Hilfe der Bornschen Gittertheorie, zusammen mit der Grüneisenbeziehung (vergl. S.4, Gl.7) und der Molwärmendifferenzgleichung (S.5, Gl.10) haben JOSHI und MITRA vor kurzem die AK der Alkalihalogenide für 25°C berechnet. Diese Werte sollen den Werten aus dieser Arbeit in Tabelle 11 gegenübergestellt werden. Die dazu benützte Formel lautet: $\alpha = \alpha' \left(1 - \frac{9 \cdot M \cdot T}{d \cdot K \cdot C_p} \cdot \alpha'^2\right)$ (21)

hierbei ist: $\alpha' = \frac{C_p}{E_o} \cdot \frac{n+4}{2n}$

E_o = Gitterenergie (Kcal/Mol)

n = Abstoßungsexponent

Cp = Molwärme bei const. Druck (Kcal/Mol)

M = Molgewicht

T = Temperatur (°K)

K = Kompressibilitätskoeffizient (cm^2/dyn)

d = Dichte (g/cm^3)

		F	Cl	Br	J
Li	a)	27,9	42,4	43,2	----
	b)	33,4	44,5	42,8	
Na	a)	34,3	41,2	42,8	49,0
	b)	31,2	40,5	41,5	44,8
K	a)	38,9	41,2	49,2	50,7
	b)	34,5	36,8	39,6	41,7
Rb	a)	41,8	46,5	49,8	49,3
	b)	----	36,0	37,4	39,1

Tabelle 11. Ausdehnungskoeffizienten der Alkalihalogenide bei 25°C $[10^{-6}/°C]$.

a) berechnete Werte von JOSHI und MITRA
b) experimentelle Werte aus der vorliegenden Arbeit.

Man sieht daraus folgendes:

1) Am besten stimmen die Werte von NaCl und NaBr der berechneten und der experimentellen Ergebnisse miteinander überein.
2) Die berechneten AK der Li-Salze liegen alle tiefer, die der K- und noch ausgeprägter der Rb-Salze liegen alle höher als die experimentell ermittelten AK.
3) Bei JOSHI und MITRA und bei den eigenen Werten nimmt der AK bei gleichem Kation und wachsendem Anion zu.
4) Bei gleichem Anion nehmen die berechneten AK mit wachsendem Kation zu, was im Gegensatz zu allen bisherigen experimentellen wie auch zu den vorliegenden Ergebnissen steht.

4.3 Prüfung der Voraussetzungen der Grüneisenbeziehung

Die meisten physikalischen Eigenschaften der Alkalihalogenide können in 2 Gruppen eingeteilt werden:

1) Die einen nehmen bei gleichem Kation mit wachsendem Anionenradius zu und bei gleichem Anion mit wachsendem Kationenradius ebenfalls zu, zum Beispiel die Molpolarisation MP (vergl.Abb.9), die Molwärmen C_p und C_v, und der Kompressibilitätskoeffizient K.
2) Die anderen nehmen bei gleichen Bedingungen ab, zum Beispiel die Gitterenergie und die elastischen Konstanten c_{11} (vergl. Abb. 10).

Im Gegensatz dazu nehmen die AK bei gleichem Kation mit steigendem Anionenradius zu, aber bei gleichem Arion mit steigendem Kationenradius ab (vergl.Abb.11 und 12).
Die Gleichung (21) von JOSHI und MITRA ergibt für α eine Tendenz, wie sie in der 1. Gruppe beschrieben wurde und die deshalb nicht mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.
Die Voraussetzungen dieser Gleichung sind also offensichtlich noch zu modifizieren.

In den folgenden 4 graphischen Darstellungen Abb. 9 - 12 werden die Molpolarisation MP, die elastischen Konstanten C_{11} und die α-Werte für 50 und 150°C graphisch dargestellt. MP und α werden gegen R^-/R^+ und C_{11} gegen R^+/R^- aufgetragen (R^-=Radius des Anions, R^+ = Radius des Kations).

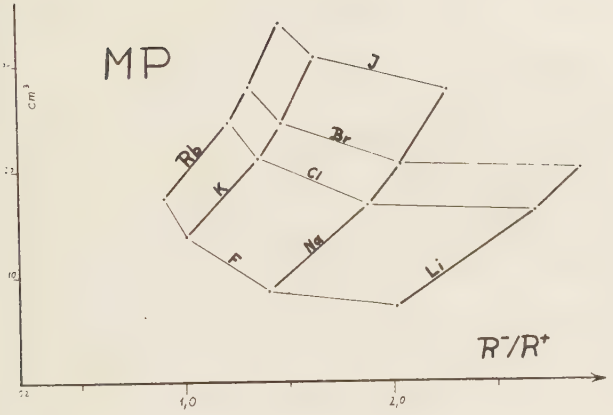


Abb. 9 Die Molpolarisation MP der Alkalihalogenide nach HAUSSÜHL (1957)

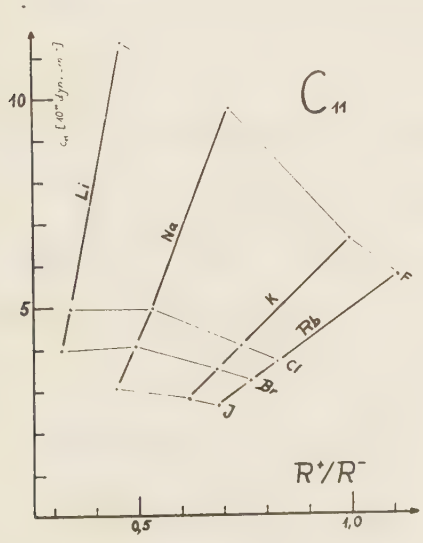


Abb. 10 Die elastischen Konstanten c_{11} der Alkalihalogenide nach HAUSSÜHL (1956)

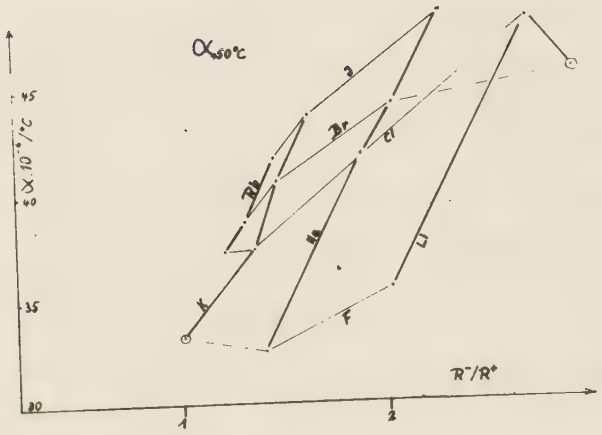


Abb. 11 Die AK der Alkalihalogenide bei 50°C

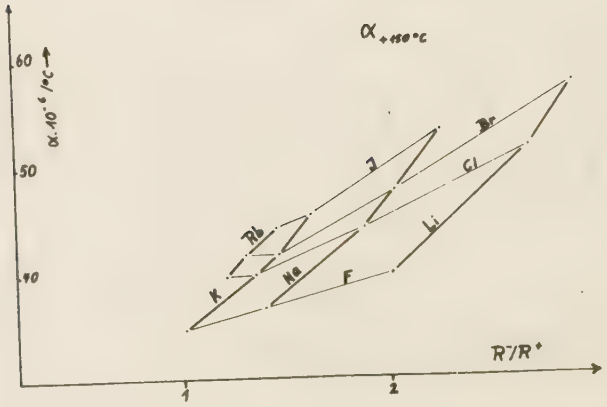


Abb. 12 Die AK der Alkalihalogenide bei 150°C

5 Z U S A M M E N F A S S U N G

An allen Gliedern der Alkalihalogenide vom NaCl-Typ wurden - außer LiJ und CsF - die thermische Ausdehnung zwischen -150 und etwa +400°C mit einem Interferenzdilatometer in Intervallen von 20 bis 60°C gemessen. RbF wurde bei höheren Temperaturen nicht gemessen, weil seine Ätzwirkung auf die Quarzglasteile des Interferometers zu intensiv war.
Die Ausdehnungskoeffizienten unterhalb 0°C wurden in einer Vakuumzelle bestimmt, um Störungen durch die Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Die Temperatur wurde mit Thermoelementen gemessen, deren Thermospannung nach jedem Versuch mit Eichthermometern kontrolliert wurde. Die Meßfehler liegen zwischen 1 und 2 Prozent. Wenn man von den Anomalien in der thermischen Ausdehnung der Alkalihalogenide vom NaCl-Typ absieht, kann man folgende Regeln für das Ausdehnungsverhalten aus den Ergebnissen ableiten: Die Ausdehnungskoeffizienten steigen mit wachsender Temperatur und streben mit fallender Temperatur gegen Null, wie die Grüneisenbeziehung verlangt: $\alpha = \gamma \cdot \frac{K \cdot C_v}{V}$: (α = Volumausdehnungskoeffizient, V = Molvolumen, K = Kompressibilitätskoeffizient, C_v = spezifische Wärme pro Mol bei konstantem Volumen und γ = Grüneisenkonstante).
Der Differentialquotient $\frac{d\alpha}{dT}$ nimmt mit steigender Temperatur ab. Das Maximum der $\frac{d\alpha}{dT}$ (T)-Kurve liegt unter -150°C. Vergleicht man die verschiedenen α(T)-Kurven miteinander, so ergibt sich: Bei gleichem Kation steigen die α-Werte mit wachsendem Anionenradius, bei gleichem Anion nehmen sie, mit Ausnahme der Fluoride, mit wachsendem Kationenradius ab.

Dies unterscheidet die thermische Ausdehnung grundsätzlich von allen anderen physikalischen Eigenschaften, die bisher in dem Temperaturgebiet genau vermessen wurden. Denn die meisten mit der thermischen Ausdehnung korrelierten physikalischen Eigenschaften nehmen bei gleichbleibendem Anion mit wachsendem Kationenradius und bei gleichem Anion mit wachsendem Anionenradius entweder zu oder ab. Diese Tendenz ist bei den bisherigen Berechnungsversuchen nicht berücksichtigt weshalb sie keine mit den experimentellen Befunden übereinstimmende Ergebnisse bringen.

Die Messungen ergeben weiterhin, daß sich fast alle Glieder der Gruppe im Temperaturintervall zwischen 0 und -100°C, KF und LiBr zwischen 0 und +50, beziehungsweise zwischen -80 und +80°C anomal ausdehnen. Die Anomalien treten bei den Jodiden, deren $\alpha(T)$-Kurven zwei Minima und zwei Maxima durchlaufen, am stärksten hervor. Die Abweichung von den nach Grüneisen zu erwartenden $\alpha(T)$-Kurven beträgt bei den Jodiden ca. 30%, bei den Bromiden noch etwa 15 %, bei den Chloriden bis zu 10 % und bei den Fluoriden übersteigt sie die Meßfehler nicht mehr. KF bildet mit einer 30-prozentigen Abweichung eine Ausnahme in der Reihe der Fluoride. Diese Anomalien können noch nicht erklärt werden. Über ihre Ursachen läßt sich vielleicht etwas aussagen, wenn einmal die Temperaturabhängigkeit anderer physikalischer Eigenschaften dieser Kristallgruppe in den betreffenden Temperaturgebieten untersucht ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung. Herrn Professor Dr. K. Spangenberg verdanke ich die erste Anregung zu dieser Arbeit. Herrn Professor Dr. W. v. Engelhardt danke ich für die Ermöglichung der Arbeit und für sein förderndes Interesse, Herrn Doz. Dr. S. Haussühl für Ratschläge und wertvolle Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

Adenstedt H. Ann.Phys. (Leipzig) 26; 1936, 69.

Baxter G.P. and Wallace Journ.Amer.Chem.Soc 38; 1916, 259

Born M. Fortschritte der math.Wissenschaften in Monographien; Die Atomtheorie des festen Zustands, Heft 4, 1923,652 ff.

Brunner Z. anorg. Chem. 38; 1904, 350

Connell L.F. (Jr.) u. Martin H.C.(Jr.) Acta cryst, 4; 1951,75.

Dayal B. Proc.Ind.Acad.Sci. A20; 1944,138.

Deshpande V.T. Acta Cryst. 14; 1961,794.

Deshpande V.T. u. Sirdeskmukh D.B. Acta Cryst. 14; 1961,353.

Ebert H. Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaften "Die Wärmeausdehnung fester u. flüssiger Stoffe" Heft 1, 1940.

Eucken A. u. Dannöhl W. Z. Elektrochem. 31; 1934,814.

Fizeau H. Pogg. Ann. 132,1867,292 u. compt.rend. 64; 1867,314,771

Gott A. Ann.Phys. (Leipzig) 26; 1942,520.

Grüneisen E. Ann.Phys. (4) 39; 1912,257
auch Handbuch der Physik Band X 1926 S.1

Grüneisen E. u. Goens E. Z. Phys. 29; 1924,141.

Glover R.E. Z. Phys. 138; 1954,222.

Hambling P.G. Acta Cryst. 6; 1953, 98.

Haussühl S. Dissertation:
Die elastischen Eigenschaften der Alkalihalogenide vom Steinsalztyp vom 5.6.1956.
Z. Naturforschung 12a; 1957,445.

Z.Phys. 159; 1960,223.

Henglein F.A. Z.Phys.Chem. A 115; 1925,91.
Z. Elektrochemie 31; 1925,424.

Joshi S.K. u. Mitra Z.Phys.Chem. Neue Folge 29; 1961, 95.

Krishnan R.S. Progress in Crystal physics.Vol.I 1958
Interscience Publishers New York - London

Leibfried G. Gittertheorie der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle
Handbuch der Kristallphysik VII/1 1955,353f.

Lindemann L.C. Phys. Zeitschr. 13; 1912, 739.

Mott and Gurney R.W. "Elektronic Processes in ionic cystals" 2nd edition 1948. Oxford At The Clarendon Press.

Pauling L. Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie Weinheim 1962, S.479 ff.

Pulvrich C. Wied.Ann d.Phys. 45; 1892,609.

Schulz K. Fortschr. d. Mineralogie IV 1914,337.
V 1916,294.
VI 1920,137.
VII 1922,327.

Srinivasan R. J.Ind.Inst.Sci. A 37;1955,232.
A 38;1956, 20.
Proc.Ind.Acad.Sci. A 42;1955,255.

Straumanis M.E. & Jevins A.J. Amer.Chem.Soc. 73;1951,5643.

Trost K.F. Z.Naturforschung 18 b;1963,662.

Viswamitra M.A. & Ramaseshan S. Acta Cryst. 15;1962,513.

Whittemore D.O. Ceram.Bulletin 41 No 8;1962,513.

LEBENSLAUF

Am 28. März 1931 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Karl Trost und seiner Ehefrau Paula, geb. Hack, in Reutlingen-Betzingen geboren. Meine Schulbildung erhielt ich an der Volksschule Reutlingen-Betzingen von 1938 bis 1942 und an der Friedrich-List-Oberschule in Reutlingen von 1942 bis 1952. 1951 zwang mich eine Herzklappenentzündung zu einer Pause von einem halben Jahr. Die Reifeprüfung legte ich deshalb 1952 ab.

1952/53 absolvierte ich die für ein Studium an einer Technischen Hochschule geforderten Vorpraktika.

Im Wintersemester 1953/54 begann ich an der Universität Tübingen das Studium der Mineralogie. Einer Anregung von Herrn Prof. Dr. K. Spangenberg folgend, begann ich 1958 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. v. Engelhardt meine Dissertation über das Thema: "Die thermische Ausdehnung der Alkalihalogenide vom NaCl-Typ bei hohen und tiefen Temperaturen." Von 1955 bis 1960 arbeitete ich als wissenschaftlicher Hilfsassistent im dortigen Mineralogischen Institut.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich den Professoren: W. v. Engelhardt (Mineralogie), G. Kortüm (Physikalische Chemie), W. Kossel (Physik), G. Möllenstedt (Physik), R. Mosebach (Mineralogie), W. Rüdorff (Chemie), O.H. Schindewolf (Paläontologie), E. Seibold (Geologie), K. Spangenberg (Mineralogie), G. Wittig (Chemie).

Fotodruck Frau Elly HUTH Tübingen